

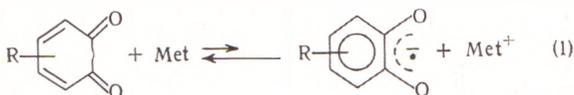
УДК 547+546.131+546.6

ХИМИЯ

Г. А. АБАКУМОВ, В. А. МУРАЕВ, академик Г. А. РАЗУБАЕВ

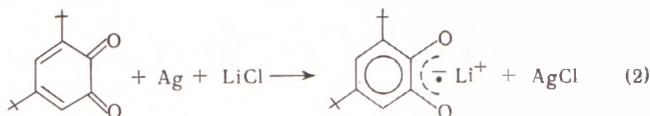
**ОДНОЭЛЕКТРОННОЕ ОКИСЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ *o*-ХИНОНАМИ
В ПРИСУТСТВИИ ГАЛОГЕНИДОВ ЛИТИЯ**

Общезвестно, что хиноны способны к одноэлектронному восстановлению в жидкой фазе. При этом в щелочных средах образуются ион-радикалы семихинонов (1), стабильность которых определяется строением исходного хинона. Пространственно-затрудненные *o*-хиноны легко образуют соответствующие анион-радикалы путем обработки щелочными и щелочно-земельными металлами в эфирных растворителях (2). Известно также, что при взаимодействии семихинолятов щелочных металлов с галогенидами элементов III группы в тетрагидрофуране (ТГФ) могут быть получены хелатные комплексы *o*-семихинонов с ионами трехвалентных металлов Al, Ga, In и др. (3). Однако семихиноляты элементов подгруппы меди, а также ртути (I) получить не удастся. Причина кроется в том, что окислительно-восстановительные потенциалы исследуемых хинонов (-0,9 ÷ -0,4в) недостаточно велики по абсолютной величине для отрыва электрона от металла (стандартные потенциалы приводятся в соответствии с американским соглашением о знаках (4)). При этой ситуации равновесие реакции полностью смещено влево.



Мы обнаружили факт одноэлектронного восстановления *o*-хинонов металлическим серебром в сольватирующем растворителе в присутствии галогенида лития. Были использованы хиноны: *o*-хлоранил (I) 3,5-ди-трет.-бутилбензохинон-1,2 (II), 3,6-ди-трет.-бутилбензохинон-1,2 (III), фенантренхинон (IV). Реакция протекает легко при комнатной температуре в сухих растворителях (ТГФ, диметоксиэтан). Наличие или отсутствие растворенного в образце кислорода не сказывается на первичном акте восстановления хинона, однако легкая окисляемость некоторых семихинонов (например, из IV) может осложнить процесс. Металлическое серебро использовалось в виде тонкодисперсного порошка, полученного разложением окиси серебра при температуре 350–400°, или в виде серебряного зеркала на стекле. Во всех случаях при взаимодействии раствора хинона с серебром наблюдается быстрое изменение окраски от красной или желто-оранжевой до темно-синей. В растворе регистрируется нарастающий по интенсивности сигнал э.п.р. *o*-семихинона. Серебряное зеркало при этом растворяется.

Более детальное исследование реакции проводилось с хиноном (II) в ТГФ. Характерно, что, несмотря на растворение серебра, спектр э.п.р. принадлежит *o*-семихиноляту лития. Серебро переходит в галогенид, образующий в ТГФ растворимый комплекс с галогенидом лития.



Определение состава комплекса затруднительно ввиду сложности выделения в индивидуальном состоянии. Так, при обработке хлористого серебра раствором хлорида лития в сухом ТГФ оно переходит в раствор. Небольшое количество воды, однако, мгновенно разрушает комплекс с выделением осадка AgCl . Равновесная концентрация хлорида серебра в растворе линейно связана с начальной концентрацией хлорида лития, что в соответствии с анализом выражения для константы равновесия комплексообразования дает право предполагать существование комплекса AgCl и LiCl (1 : 1). Приняв для серебра координационное число 4, мы приходим к структуре комплекса, изображенной в уравнении (3).

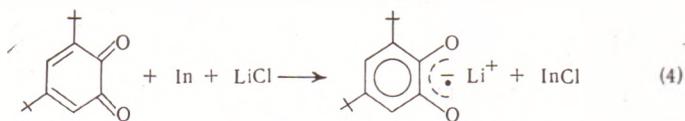
Столь же легко в присутствии LiCl протекает окисление меди и ртути. При этом наблюдается образование нерастворимых одновалентных хлоридов и семихинолята лития.

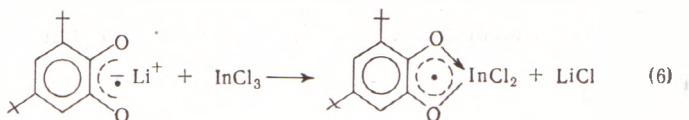
Причина такого влияния солей лития заключается, на наш взгляд, в изменении окислительно-восстановительных потенциалов металлов в присутствии галогенид-ионов. Для иллюстрации в табл. 1 приведены соответствующие реакции и потенциалы. Несмотря на незначительность численных значений потенциалов, измеренных в водных растворах, для непосредственного расчета э.д.с. реакций в наших условиях, тенденция изменения потенциалов в присутствии Cl^- должна сохраниться, ибо она связана со стабилизацией окисленных форм за счет образования комплексов и нерастворимых соединений.

Следует отметить принципиальную роль первичного акта переноса одного электрона (5). Во всех

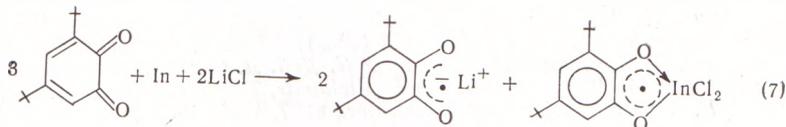
Рис. 1. Сигнал э.п.р. в реакции хинона (II) с индием в ТГФ в присутствии хлорида лития

случаях восстановление хинона в присутствии LiCl завершается на стадии образования семихинона. В качестве восстановителей могут выступать лишь металлы, способные к одноэлектронному окислению, для которых возможно существование однозарядных катионов. Такие энергичные восстановители, как алюминий и цинк (см. табл. 1), не реагируют с *o*-хинонами в присутствии LiCl из-за невозможности осуществления одноэлектронной стадии. В то же время индий в этих условиях медленно растворяется. Наблюдающийся по ходу реакции сигнал э.п.р. представлен на рис. 1. Он обусловлен суперпозицией спектров семихинолята Li и хелатного комплекса семихинона с хлоридом трехвалентного индия (3).





Суммарное уравнение реакции:



Возможен альтернативный механизм, включающий вместо реакции диспропорционирования (5) стадию одноэлектронного окисления InCl хиноном.

Для всех исследованных хинонов максимальные скорости реакции наблюдались с хлоридом и бромидом лития. Возможность использования

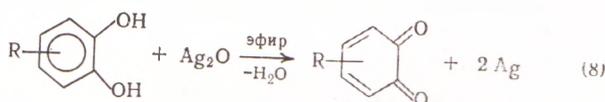
Таблица 1

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы

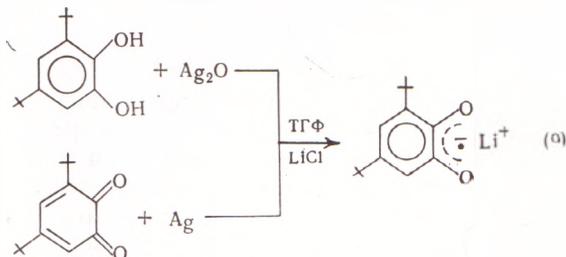
Реакция	$E_0, \text{в}$	Реакция	$E_0, \text{в}$
$\text{Ag}^0 \rightarrow \text{Ag}^+ + 1e$	-0,791	$\text{Al}^0 \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3e$	+1,66
$\text{Ag}^0 + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl} + 1e$	-0,222	$\text{Zn}^0 \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e$	+0,763
$\text{Cu}^0 \rightarrow \text{Cu}^+ + 1e$	-0,520	$\text{In}^0 + \text{Cl}^- \rightarrow \text{InCl} + 1e$	+0,34
$\text{Cu}^0 + \text{Cl}^- \rightarrow \text{CuCl} + 1e$	-0,137		

других солей щелочных и щелочноземельных металлов во многом определяется их растворимостью в ТГФ. Так, бромистый натрий способствует растворению серебра, в присутствии же малорастворимого NaCl реакция не идет.

Классическим методом синтеза *o*-хинонов является окисление пирокатехина и его производных окисью серебра в эфирной среде (6).



Использование в этой реакции хлористого лития дает возможность остановиться на стадии одноэлектронного окисления.



Таким образом, исследованные реакции могут служить удобным методом синтеза семихинолятов щелочных металлов. В то же время *o*-хи-

ноны в присутствии солей лития являются весьма селективными окислителями металлов, способных к одноэлектронному переносу.

Институт химии
Академии наук СССР
Горький

Поступило
17 XII 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. В. Фомин, Л. А. Блюменфельд, Б. И. Сухоруков, ДАН, т. 157, 1199 (1964).
² E. Müller, F. Günter et al., *Ann.*, v. 688, 134 (1965). ³ Г. А. Разуваев, Г. А. Абакумов, Е. С. Климов, ДАН, т. 201, 624 (1971). ⁴ К. Дей, Д. Селбин, Теоретическая неорганическая химия, М., 1971, стр. 297. ⁵ L. Michaelis, *Trans. Electrochem. Soc.*, v. 71, 107 (1937). ⁶ R. Willstätter, A. Pfannenstiel, *Ber.*, v. 37, 4744 (1904).